

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|  |           |  |
|--|-----------|--|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b><br><b>C03C 13/06</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/17117</b><br><b>(43) Date de publication internationale:</b> 30 mars 2000 (30.03.00)  |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/02205<br><b>(22) Date de dépôt international:</b> 16 septembre 1999 (16.09.99)<br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>98/11607 17 septembre 1998 (17.09.98) FR<br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ISOVER SAINT-GOBAIN [FR/FR]; "Les Miroirs", 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).<br><b>(72) Inventeurs; et</b><br><b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> BERNARD, Jean-Luc [FR/FR]; 51, rue André Oudin Giencourt, F-60600 Clermont (FR). LAFON, Fabrice [FR/FR]; 34, rue Hermel, F-75018 Paris (FR). VIGNESOULT, Serge [FR/FR]; 39, rue Berthe, F-75018 Paris (FR).<br><b>(74) Mandataires:</b> RENOUS-CHAN, Véronique etc.; Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).   |           | <b>(81) Etats désignés:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).<br><br><b>Publiée</b><br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| <b>(54) Title:</b> MINERAL WOOL COMPOSITION<br><b>(54) Titre:</b> COMPOSITION DE LAINE MINERALE<br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention concerns a mineral wool composition capable of being dissolved in a physiological medium, and comprising the constituents listed below according to the following weight percentages: SiO<sub>2</sub> 39-55 %, preferably 40-52 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16-27 %, preferably 16-25 %; CaO 3-35 %, preferably 10-25 %; MgO 0-15 %, preferably 0-10 %; Na<sub>2</sub>O 0-15 %, preferably 6-12 %; K<sub>2</sub>O 0-15 %, preferably 3-12 %; R<sub>2</sub>O (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) 10-17 %, preferably 12-17 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-3 %, preferably 0-2 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-15 %; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-8 %, preferably 0-4 %; TiO<sub>2</sub> 0-3 %; and MgO ranges between 0 and 5 % in particular between 0 and 2 % when R<sub>2</sub>O ≤ 13.0 %.</p> <b>(57) Abrégé</b><br><p>Laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, et qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants: SiO<sub>2</sub> 39-55 %, de préférence 40-52 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16-27 %, de préférence 16-25 %; CaO 3-35 %, de préférence 10-25 %; MgO 0-15 %, de préférence 0-10 %; Na<sub>2</sub>O 0-15 %, de préférence 6-12 %; K<sub>2</sub>O 0-15 %, de préférence 3-12 %; R<sub>2</sub>O (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) 10-17 %, de préférence 12-17 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0-3 %, de préférence 0-2 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-15 %; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0-8 %, de préférence 0-4 %; TiO<sub>2</sub> 0-3 %; et en ce que MgO est compris entre 0 et 5 % notamment entre 0 et 2 % lorsque R<sub>2</sub>O ≤ 13,0 %.</p> |           |  |

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

5

## COMPOSITION DE LAINE MINERALE

10

La présente invention concerne le domaine des laines minérales artificielles. Elle vise plus particulièrement les laines minérales destinées à fabriquer des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique ou des substrats de culture hors sol.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux laines minérales du type laine de roche, c'est-à-dire dont les compositions chimiques entraînent une température de liquidus élevée et une grande fluidité à leur température de fibrage, associées à une température de transition vitreuse élevée.

20

Conventionnellement, ce type de laine minérale est fibré par des procédés de centrifugation dits "externes", par exemple du type de ceux utilisant une cascade de roues de centrifugation alimentées en matière fondue par un dispositif de distribution statique, comme décrit notamment dans les brevets EP-0 465 310 ou EP-0 439 385.

25

Le procédé de fibrage par centrifugation dit "interne", c'est-à-dire ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés d'orifices, est par contre conventionnellement réservé au fibrage de laine minérale de type laine de verre, schématiquement de composition plus riche en oxydes alcalins et à faible taux d'alumine, de température de liquidus moins élevée et de viscosité à température de fibrage plus grande que la laine de roche. Ce procédé est

30

notamment décrit dans les brevets EP-0 189 354 ou EP-0 519 797.

Il a cependant été récemment mis au point des solutions techniques permettant d'adapter le procédé de centrifugation interne au fibrage de laine de roche, notamment en modifiant la composition du matériau constitutif des centrifugeurs et leurs paramètres de fonctionnement. On pourra pour plus de

35

détails à ce sujet se reporter notamment au brevet WO 93/02977. Cette adaptation s'est révélée particulièrement intéressante au sens qu'elle permet de

combiner des propriétés qui n'étaient jusque-là inhérentes qu'à l'un ou l'autre des deux types de laine, roche ou verre. Ainsi, la laine de roche obtenue par centrifugation interne est d'une qualité comparable à de la laine de verre, avec un taux d'infibrés moindre que de la laine de roche obtenue conventionnellement.

5 Elle conserve cependant les deux atouts liés à sa nature chimique, à savoir un faible coût de matières chimiques et une tenue en température élevée.

Deux voies sont donc maintenant possibles pour fibrer de la laine de roche, le choix de l'une ou l'autre dépendant d'un certain nombre de critères, dont le niveau de qualité requis en vue de l'application visée et celui de faisabilité industrielle et économique.

A ces critères, s'est ajouté depuis quelques années celui d'un caractère biodégradable de la laine minérale, à savoir la capacité de celle-ci à se dissoudre rapidement en milieu physiologique, en vue de prévenir tout risque pathogène potentiel lié à l'accumulation éventuelle des fibres les plus fines dans l'organisme par inhalation.

Une solution au problème du choix de composition de laine minérale de type roche et à caractère biosoluble consiste dans l'emploi de taux d'alumine élevé et de taux d'alcalins modérés.

Cette solution conduit notamment à des coûts de matières premières élevées, du fait de l'emploi préféré de bauxite.

La présente invention a pour but d'améliorer la composition chimique des laines minérales de type roche, amélioration visant notamment à augmenter leur caractère biodégradable avec une capacité à être fibré notamment et avantageusement par centrifugation interne, tout en conservant la possibilité d'obtenir ces compositions avec des matières premières bon marché.

L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, qui comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

|                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 39-55 %, de préférence 40-52 % |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16-27 %, -- 16-25 %            |
| CaO                            | 3-35 %, -- 10-25 %             |
| MgO                            | 0-15 %, -- 0-10 %              |
| Na <sub>2</sub> O              | 0-15 %, -- 6-12 %              |

3

|   |  |             |         |
|---|--|-------------|---------|
|   | K <sub>2</sub> O   | 0-15 %, --  | 3-12 %  |
|   | R <sub>2</sub> O ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O) | 10-17 %, -- | 12-17 % |
|   | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                            | 0-3 %, --   | 0-2 %   |
|   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 0-15 %, --  |         |
| 5 | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 0-8 %, --   | 0-4 %   |
|   | TiO <sub>2</sub>   | 0-3 %, --   |         |

et en ce que MgO est compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 % lorsque  $R_2O \leq 13,0 \%$ .

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la laine minérale  
10 comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

|    |  |                                |         |
|----|--|--------------------------------|---------|
|    | SiO <sub>2</sub>   | 39-55 %, de préférence 40-52 % |         |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 16-25 %, --                    | 17-22 % |
|    | CaO  | 3-35 %, --                     | 10-25 % |
|    | MgO  | 0-15 %, --                     | 0-10 %  |
| 15 | Na <sub>2</sub> O  | 0-15 %, --                     | 6-12 %  |
|    | K <sub>2</sub> O   | 0-15 %, --                     | 6-12 %  |
|    | R <sub>2</sub> O ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O) | 13,0-17 %, --                  |         |
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                            | 0-3 %, --                      | 0-2 %   |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                           | 0-15 %, --                     |         |
| 20 | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 0-8 %, --                      | 0-4 %   |
|    | TiO <sub>2</sub>   | 0-3 %, --                      |         |

Dans la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral et les compositions selon l'invention peuvent comporter jusqu'à 2 ou 3 % de composés à considérer comme  
25 des impuretés non analysées, comme cela est connu dans ce genre de composition.

La sélection d'une telle composition a permis de cumuler toute une série d'avantages, notamment en jouant sur les multiples rôles, complexes, que jouent un certain nombre de ses constituants spécifiques.

30 On a pu constater en effet que l'association d'un taux d'alumine élevé, compris entre 16 et 27 %, de préférence supérieur à 17 % et/ou de préférence inférieur à 25 %, notamment à 22 %, pour une somme d'éléments formateurs, silice et alumine, comprise entre 57 et 75 %, de préférence supérieur à 60 % et/ou

de préférence inférieur à 72 %, notamment à 70 %, avec une quantité d'alcalins ( $R_2O$  : soude et potasse) élevée comprise entre 10 et 17 %, avec  $MgO$  compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 %, lorsque  $R_2O \leq 13.0$  %, permet d'obtenir des compositions de verre possédant la propriété remarquable d'être fibrables dans un vaste domaine de température et conférant un caractère biosoluble à pH  
5 acide aux fibres obtenues. Selon des modes de réalisation de l'invention, le taux d'alcalin est de préférence supérieur à 12 %, notamment à 13,0 % et même 13,3 % et/ou de préférence inférieur à 15 %, notamment inférieur à 14,5 %.

Ce domaine de compositions s'avère particulièrement intéressant car on a pu observer, que contrairement aux opinions reçues, la viscosité du verre fondu  
10 ne baisse pas significativement avec l'augmentation du taux d'alcalins. Cet effet remarquable permet d'augmenter l'écart entre la température correspondant à la viscosité du fibrage et la température de liquidus de la phase qui cristallise et ainsi d'améliorer considérablement les conditions de fibrage et rend notamment  
15 possible le fibrage en centrifugation interne d'une nouvelle famille de verres biosolubles.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les compositions possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 0 et 5 %, notamment supérieur à 0,5 % et/ou inférieur à 3 %, notamment inférieur à 2,5 %. Un autre mode de réalisation  
20 est obtenu avec des compositions qui possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 5 et 12 %, notamment entre 5 et 8 %, ce qui peut permettre d'obtenir une tenue au feu des matelas de laines minérales.

Avantageusement, les compositions suivant l'invention respectent le ratio :  
 $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,5$ , de préférence  $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,6$ ,  
25 notamment  $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,7$  qui apparaît favoriser l'obtention d'une température à la viscosité de fibrage supérieure à la température de liquidus.

Selon une variante de l'invention, les compositions suivant l'invention ont de préférence un taux de chaux compris entre 10 et 25 %, notamment supérieur à 12 %, de préférence supérieur à 15 % et/ou de préférence inférieur à 23 %,  
30 notamment inférieur à 20 %, et même inférieur à 17 % associé à un taux de magnésie compris entre 0 et 5 %, avec de préférence moins de 2 % de magnésie, notamment moins de 1 % de magnésie et/ou un taux de magnésie supérieur à 0,3 %, notamment supérieur à 0,5 %.

Selon une autre variante, le taux de magnésie est compris entre 5 et 10 % pour un taux de chaux compris entre 5 et 15 %, et de préférence entre 5 et 10 %.

Ajouter du  $P_2O_5$ , qui est optionnel, à des teneurs comprises entre 0 et 3 %, notamment supérieur à 0,5 % et/ou inférieur à 2 %, peut permettre d'augmenter la biosolubilité à pH neutre. Optionnellement, la composition peut aussi contenir de l'oxyde de bore qui peut permettre d'améliorer les propriétés thermiques de la laine minérale, notamment en tendant à abaisser son coefficient de conductivité thermique dans la composante radiative et également augmenter la biosolubilité à pH neutre. On peut également inclure du  $TiO_2$  dans la composition, de manière optionnelle, par exemple jusqu'à 3 %. D'autres oxydes tels que  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $MnO$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , peuvent être présents dans la composition. chacun jusqu'à des teneurs de 2% environ.

La différence entre la température correspondant à une viscosité de  $10^{2,5}$  poises (decipascal.seconde), notée  $T_{log\ 2,5}$  et le liquidus de la phase qui cristallise, notée  $T_{Liq}$  est de préférence d'au moins  $10^\circ C$ . Cette différence,  $T_{log\ 2,5} - T_{Liq}$  définit le " palier de travail " des compositions de l'invention, c'est-à-dire, la gamme de températures dans laquelle on peut fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement. Cette différence s'établit de préférence à au moins  $20$  ou  $30^\circ C$ , et même à plus de  $50^\circ C$ , notamment plus de  $100^\circ C$ .

Les compositions suivant l'invention ont des températures de transition vitreuse élevées, notamment supérieures à  $600^\circ C$ . Leur température d'anéaling (notée  $T_{Annealing}$ , connue également sous le nom de "température de recuisson") est notamment supérieure à  $600^\circ C$ .

Les laines minérales, comme mentionnées plus haut, présentent un niveau de biosolubilité satisfaisant notamment à pH acide. Elles présentent ainsi généralement une vitesse de dissolution, notamment mesurée sur la silice, d'au moins 30, de préférence d'au moins 40 ou 50  $ng/cm^2$  par heure mesurée à pH 4,5.

Un autre avantage très important de l'invention a trait à la possibilité d'utiliser des matières premières bon marché pour obtenir la composition de ces verres. Ces compositions peuvent notamment résulter de la fusion de roches, par exemple du type des phonolites, avec un porteur d'alcalinoterreux, par exemple calcaire ou dolomie, complétés si nécessaire par du minerai de fer. On obtient par ce biais un porteur d'alumine à coût modéré.

Ce type de composition, à taux d'alumine et à taux d'alcalins élevés peut être avantageusement fondue dans des fours verriers à flamme ou à énergie électrique.

D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la description ci-après de modes de réalisation préférés non limitatifs.

Le tableau 1 ci-après regroupe les compositions chimiques, en pourcentages pondéraux, de cinq exemples.

Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou légèrement supérieure à 100 %, il est à comprendre que la différence avec 100 % correspond aux impuretés/composants minoritaires non analysés et/ou n'est due qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

|   | EX. 1                            | EX. 2                            | EX. 3                            | EX. 4                           | EX. 5                           |
|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>  | 47,7                             | 42,6                             | 44,4                             | 45,2                            | 45,4                            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 18,6                             | 18,1                             | 17,3                             | 17,2                            | 18,1                            |
| CaO   | 6,2                              | 22,7                             | 21,7                             | 15,3                            | 13,5                            |
| MgO   | 7,1                              | 0,2                              | 0,4                              | 0,5                             | 0,5                             |
| Na <sub>2</sub> O   | 8,0                              | 6,3                              | 6,0                              | 6,2                             | 6,5                             |
| K <sub>2</sub> O  | 5,2                              | 7,4                              | 7,1                              | 7,8                             | 8,1                             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 7,2                              | 2,5                              | 3                                | 6,6                             | 7,3                             |
| <b>TOTAL</b>  | <b>100</b>                       | <b>99,8</b>                      | <b>99,9</b>                      | <b>98,8</b>                     | <b>99,4</b>                     |
| SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 66,3                             | 60,7                             | 61,7                             | 62,4                            | 63,5                            |
| Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O                                    | 13,2                             | 13,7                             | 13,1                             | 14                              | 14,6                            |
| ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O )/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,71                             | 0,76                             | 0,76                             | 0,81                            | 0,81                            |
| T <sub>Log 2,5</sub>  | 1293°C                           | 1239°C                           | 1230°C                           | 1248°C                          | 1280°C                          |
| T <sub>Liq</sub>  | 1260°C                           | 1200°C                           | 1190°C                           | 1160°C                          | 1160°C                          |
| T <sub>Log 2,5</sub> - T <sub>Liq</sub>                                 | + 33°C                           | + 39°C                           | + 40°C                           | +88°C                           | + 120°C                         |
| T <sub>Annealing</sub>  | 622°C                            | 658°C                            |                                  | 634°C                           | 631°C                           |
| vitesse<br>dissolution<br>à pH = 4,5                                    | ≥ 30<br>ng/cm <sup>2</sup> par h | ≥ 30<br>ng/cm <sup>2</sup> par h | ≥ 30<br>ng/cm <sup>2</sup> par h | 107<br>ng/cm <sup>2</sup> par h | 107<br>ng/cm <sup>2</sup> par h |

Tableau 1



Les compositions selon ces exemples ont été fibrées par centrifugation interne, notamment selon l'enseignement du brevet WO 93/02977 précité.

Leurs paliers de travail, définis par la différence  $T_{\text{Log } 2,5} - T_{\text{Liq}}$  sont largement positifs. Toutes ont un rapport  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 0,7 pour un taux d'alumine élevé d'environ 17 à 20 %, avec une somme  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  assez élevée et un taux d'alcalins d'au moins 13,0 %.

Des exemples de compositions additionnels, selon l'invention, (référéncés Ex. 6 à Ex. 40) se sont avérés intéressants et sont reportés dans le Tableau 2.

Toutes ont un rapport  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 0,5, notamment supérieur à 0,6, voire 0,7.

Leur taux d'alumine est élevé, compris entre 17% et plus de 25%, avec une somme  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  notamment élevée, en particulier supérieure à 60%.

Le taux d'alcalins de ces exemples additionnels est notamment compris entre moins de 11,5% et plus de 14%.

On note que leurs paliers de travail sont largement positifs, notamment supérieurs à 50°C, voire même 100°C, et même supérieurs à 150°C.

Les températures de liquidus sont peu élevées, notamment inférieures ou égales à 1200°C et même 1150°C.

Les températures correspondant à des viscosités de  $10^{2,5}$  poises ( $T_{\text{Log } 2,5}$ ) sont compatibles avec l'utilisation d'assiettes de fibrage haute température notamment dans les conditions d'usage décrites dans la demande WO 93/02977.

Les compositions préférées sont notamment celles où  $T_{\text{Log } 2,5}$  est inférieur à 1350°C, de préférence inférieur à 1300°C.

On a pu observer que pour les compositions comprenant entre 0 et 5 % de magnésie MgO, notamment avec au moins 0,5 % de MgO et/ou moins de 2 %, voire moins de 1 % de MgO, et entre 10 et 13 % d'alcalins, on obtient des résultats de propriétés physiques, notamment paliers de travail, et de vitesse de dissolution très satisfaisants (cas des exemples : Ex. 18, Ex. 31, Ex. 32, Ex. 33, et Ex. 35 à Ex. 40).

On note que les températures d'annealing sont, notamment, supérieures à 600°C, et même supérieures à 620°C, voire même supérieures à 630°C.

Tableau 2

|   | EX. 6       | EX. 7       | EX. 8       | EX. 9       | EX. 10      | EX. 11      | EX. 12     | EX. 13      | EX. 14      | EX. 15      |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub>  | 43,9        | 44,2        | 43,8        | 46,1        | 43,8        | 47,1        | 41,9       | 48,2        | 43,2        | 46,3        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 17,6        | 17,6        | 17,6        | 17,4        | 17,6        | 15,7        | 20,9       | 19,8        | 22,5        | 19,3        |
| CaO   | 15          | 13,3        | 14,2        | 13,2        | 11,9        | 9,8         | 14,5       | 14          | 14,3        | 13,9        |
| MgO   | 0,5         | 0,5         | 0,5         | 0,5         | 0,5         | 0,4         | 0,5        | 0,5         | 0,5         | 0,5         |
| Na <sub>2</sub> O   | 6,40        | 6,3         | 6,4         | 6,3         | 6,4         | 6,4         | 6,1        | 6           | 6           | 6           |
| K <sub>2</sub> O  | 7,6         | 7,9         | 7,9         | 7,8         | 8,0         | 8,0         | 7,4        | 7,2         | 7,1         | 7,1         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8,4         | 9,8         | 9,2         | 8,3         | 11,3        | 12,1        | 8,7        | 4,2         | 6,3         | 6,8         |
| <b>TOTAL</b>  | <b>99,4</b> | <b>99,6</b> | <b>99,6</b> | <b>99,6</b> | <b>99,5</b> | <b>99,5</b> | <b>100</b> | <b>99,9</b> | <b>99,9</b> | <b>99,9</b> |
| SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 61,5        | 61,8        | 61,4        | 63,5        | 61,4        | 62,8        | 62,8       | 68          | 65,7        | 65,6        |
| Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O                                      | 14,2        | 14,2        | 14,3        | 14,1        | 14,4        | 14,4        | 13,5       | 13,2        | 13,1        | 13,1        |
| (Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O) / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0,81        | 0,81        | 0,81        | 0,81        | 0,81        | 0,92        | 0,65       | 0,67        | 0,58        | 0,66        |
| T <sub>Log 2,5</sub> (en °C)  | 1270        | 1285        | 1275        | 1310        | 1295        | 1305        | 1300       | 1380        | 1345        | 1335        |
| T <sub>Liq</sub> (en °C)  | 1120        | 1100        | 1110        | 1140        | 1160        | 1200        | 1140       | 1160        | 1140        | 1110        |
| T <sub>Log 2,5</sub> - T <sub>Liq</sub> (en °C)                           | 150         | 185         | 165         | 170         | 135         | 105         | 160        | 220         | 205         | 225         |
| T <sub>Annealing</sub> (en °C)  | 618         |             |             |             | 615         | 616         | 635        | 654         | 655         | 645         |
| Vitesse de dissolution<br>à pH = 4,5 (en ng/cm <sup>2</sup><br>par heure) | 45          | ≥ 30        | ≥ 30        | ≥ 30        | 60          | ≥ 30        | ≥ 30       | ≥ 30        | ≥ 30        | ≥ 30        |





Tableau 2 (suite 3)

|   | EX. 35      | EX. 36    | EX. 37      | EX. 38      | EX. 39      | EX. 40      |
|---|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| SiO <sub>2</sub>  | 47,7        | 46,5      | 48,0        | 47,1        | 46          | 46          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 18,9        | 19,5      | 19,2        | 21          | 20,5        | 20,1        |
| CaO   | 13,6        | 14,4      | 13,6        | 12,6        | 11,6        | 14,4        |
| MgO   | 1,4         | 1,4       | 0,7         | 0,7         | 0,7         | 1,1         |
| Na <sub>2</sub> O   | 7,4         | 7,3       | 7,4         | 7,2         | 7,4         | 7,1         |
| K <sub>2</sub> O  | 5           | 5         | 5           | 5           | 5           | 5           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4,8         | 4,9       | 4,9         | 4,9         | 7,3         | 4,9         |
| <b>TOTAL</b>  | <b>98,8</b> | <b>99</b> | <b>98,8</b> | <b>98,5</b> | <b>98,5</b> | <b>98,6</b> |
| SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | 66,6        | 66,0      | 67,2        | 68,1        | 66,5        | 66,1        |
| Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O                                      | 12,4        | 12,3      | 12,4        | 12,2        | 12,4        | 12,1        |
| ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O ) / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,66        | 0,63      | 0,65        | 0,58        | 0,6         | 0,6         |
| T <sub>Log 2,5</sub> (en °C)  | 1310        | 1295      | 1315        | 1340        | 1320        | 1300        |
| T <sub>Liq</sub> (en °C)  | 1140        | 1150      | 1120        | 1110        | 1120        | 1140        |
| T <sub>Log 2,5</sub> - T <sub>Liq</sub> (en °C)                           | 170         | 145       | 195         | 230         | 200         | 160         |
| T <sub>Annealing</sub> (en °C)  | 636         | 636       | 640         | 643         | 633         | 641         |
| Vitesse de dissolution<br>à pH = 4,5 (en ng/cm <sup>2</sup><br>par heure) | ≤ 30        | ≤ 30      | ≤ 30        | ≤ 30        | ≤ 30        | ≤ 30        |

## REVENDICATIONS

1. Laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

|    |   |                                |         |
|----|---|--------------------------------|---------|
|    | SiO <sub>2</sub>  | 39-55 %, de préférence 40-52 % |         |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 16-27 %, --                    | 16-25 % |
|    | CaO   | 3-35 %, --                     | 10-25 % |
|    | MgO   | 0-15 %, --                     | 0-10 %  |
| 10 | Na <sub>2</sub> O   | 0-15 %, --                     | 6-12 %  |
|    | K <sub>2</sub> O  | 0-15 %, --                     | 3-12 %  |
|    | R <sub>2</sub> O ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O ) | 10-17 %, --                    | 12-17 % |
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                             | 0-3 %, --                      | 0-2 %   |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 0-15 %, --                     |         |
| 15 | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 0-8 %, --                      | 0-4 %   |
|    | TiO <sub>2</sub>  | 0-3%,                          |         |

et en ce que MgO est compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 %, lorsque  $R_2O \leq 13,0 \%$ .

2. Laine minérale selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

|    |   |                                |         |
|----|---|--------------------------------|---------|
|    | SiO <sub>2</sub>  | 39-55 %, de préférence 40-52 % |         |
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 16-25 %, --                    | 17-22 % |
|    | CaO   | 3-35 %, --                     | 10-25 % |
|    | MgO   | 0-15 %, --                     | 0-10 %  |
| 25 | Na <sub>2</sub> O   | 0-15 %, --                     | 6-12 %  |
|    | K <sub>2</sub> O  | 0-15 %, --                     | 6-12 %  |
|    | R <sub>2</sub> O ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O ) | 13,0-17 %, --                  |         |
|    | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                             | 0-3 %, --                      | 0-2 %   |
|    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                            | 0-15 %, --                     |         |
| 30 | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                             | 0-8 %, --                      | 0-4 %   |
|    | TiO <sub>2</sub>  | 0-3%,                          |         |

3. Laine minérale selon les revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** le taux d'alcalins (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) est compris entre :

$13,0 \leq R_2O \leq 15$ , notamment  $13,3 \leq R_2O \leq 14,5$

4. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des teneurs en  $Fe_2O_3$  (fer total) telles que :

5  $0 \leq Fe_2O_3 \leq 5$ , de préférence  $0 \leq Fe_2O_3 \leq 3$ , notamment  $0,5 \leq Fe_2O_3 \leq 2,5$

5. Laine minérale selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend des teneurs en  $Fe_2O_3$  (fer total) telles que :

$5 \leq Fe_2O_3 \leq 15$ , notamment  $5 \leq Fe_2O_3 \leq 8$

6. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle respecte la relation :

$(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,5$

7. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle respecte la relation :

$(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,6$ , notamment  $(Na_2O + K_2O)/Al_2O_3 \geq 0,7$

15 8. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des teneurs en chaux et magnésie telles que :  $10 \leq CaO \leq 25$ , notamment  $15 \leq CaO \leq 25$

et  $0 \leq MgO \leq 5$  avec de préférence  $0 \leq MgO \leq 2$ , notamment  $0 \leq MgO \leq 1$

20 9. Laine minérale selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend des teneurs en chaux et magnésie telles que :

$5 \leq MgO \leq 10$  et  $5 \leq CaO \leq 15$

avec de préférence  $5 \leq CaO \leq 10$

25 10. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une vitesse de dissolution d'au moins 30 ng/cm<sup>2</sup> par heure mesurée à pH 4,5 .

30 11. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par le fibrage d'un verre produit par la fusion de matières premières bon marché, notamment des roches, par exemple phonolite, et un porteur d'alcalinoterreux, par exemple calcaire ou dolomie, complétés si nécessaire par du minerai de fer.

12. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le verre correspondant peut être fibré par centrifugation interne.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/02205

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C13/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | DE 196 04 238 A (GRUENZWEIG & HARTMANN)<br>7 August 1997 (1997-08-07)<br>the whole document  | 1-3,5-12              |
| X          | DE 297 09 025 U (GRUENZWEIG & HARTMANN)<br>28 August 1997 (1997-08-28)<br>page 3, line 9 -page 7, line 31; examples  | 1-3,5-12              |
| A          | WO 98 23547 A (SAINT GOBAIN ISOVER ;CONCHE<br>MICHEL (FR); LEPONT MARC (FR); DEBOUZI)<br>4 June 1998 (1998-06-04)<br>page 7, line 23 -page 8, line 12<br>-/- | 1-12                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 December 1999

Date of mailing of the international search report

11/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .sional Application No

PCT/FR 99/02205

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| A  | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 24,<br/>12 December 1994 (1994-12-12)<br/>Columbus, Ohio, US;<br/>abstract no. 285294,<br/>KAPUTA, ANDRZEJ ET AL: "Compositions for<br/>the manufacture of inorganic fibers"<br/>XP002124308<br/>abstract<br/>- &amp; PL 160 196 B (CENTRALNY OSRODEK<br/>BADAWCZO-ROZWOJOWY PRZEMYSLU IZOLACJI<br/>BUDOWLANEJ, PO)<br/>26 February 1993 (1993-02-26)<br/>example</p> | 1-12                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/FR 99/02205

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 19604238                               | A | 07-08-1997          | AT 179404 T                | 15-05-1999          |
|   |   |                     | AU 1601997 A               | 28-08-1997          |
|   |   |                     | CA 2217562 A               | 14-08-1997          |
|   |   |                     | CZ 9703053 A               | 17-06-1998          |
|   |   |                     | DE 69700198 D              | 02-06-1999          |
|   |   |                     | DE 69700198 T              | 23-09-1999          |
|   |   |                     | WO 9729057 A               | 14-08-1997          |
|   |   |                     | EP 0819102 A               | 21-01-1998          |
|   |   |                     | ES 2133011 T               | 16-08-1999          |
|   |   |                     | HR 970068 A                | 30-04-1998          |
|   |   |                     | HU 9901622 A               | 28-09-1999          |
|   |   |                     | NO 974604 A                | 06-10-1997          |
|   |   |                     | PL 322856 A                | 02-03-1998          |
|   |   |                     | SI 819102 T                | 31-08-1999          |
|   |   |                     | SK 134697 A                | 06-05-1998          |
| DE 29709025                               | U | 28-08-1997          | AU 1601997 A               | 28-08-1997          |
|   |   |                     | DE 69700198 D              | 02-06-1999          |
|   |   |                     | DE 69700198 T              | 23-09-1999          |
|   |   |                     | EP 0819102 A               | 21-01-1998          |
|   |   |                     | NO 974604 A                | 06-10-1997          |
|   |   |                     | SI 819102 T                | 31-08-1999          |
|   |   |                     | SK 134697 A                | 06-05-1998          |
| WO 9823547                                | A | 04-06-1998          | AU 5227298 A               | 22-06-1998          |
|   |   |                     | EP 0946441 A               | 06-10-1999          |
| PL 160196                                 | B |                     | NONE                       |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Des. Je Internationale No  
PCT/FR 99/02205

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C13/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X           | DE 196 04 238 A (GRUENZWEIG & HARTMANN)<br>7 août 1997 (1997-08-07)<br>le document en entier   | 1-3,5-12                      |
| X           | DE 297 09 025 U (GRUENZWEIG & HARTMANN)<br>28 août 1997 (1997-08-28)<br>page 3, ligne 9 -page 7, ligne 31;<br>exemples   | 1-3,5-12                      |
| A           | WO 98 23547 A (SAINT GOBAIN ISOVER ;CONCHE<br>MICHEL (FR); LEPONT MARC (FR); DEBOUZI)<br>4 juin 1998 (1998-06-04)<br>page 7, ligne 23 -page 8, ligne 12<br>-/- | 1-12                          |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 décembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

11/01/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bonnel, L

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den. e Internationale No

PCT/FR 99/02205

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| A         | <p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 121, no. 24,<br/>12 décembre 1994 (1994-12-12)<br/>Columbus, Ohio, US;<br/>abstract no. 285294,<br/>KAPUTA, ANDRZEJ ET AL: "Compositions for<br/>the manufacture of inorganic fibers"<br/>XP002124308<br/>abrégé<br/>-&amp; PL 160 196 B (CENTRALNY OSRODEK<br/>BADAWCZO-ROZWOJOWY PRZEMYSŁU IZOLACJI<br/>BUDOWLANEJ, PO)<br/>26 février 1993 (1993-02-26)<br/>exemple</p> | 1-12                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des. de l'Internationale No

PCT/FR 99/02205

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| DE 19604238 A                                   | 07-08-1997             | AT 179404 T                             | 15-05-1999             |
|   |                        | AU 1601997 A                            | 28-08-1997             |
|   |                        | CA 2217562 A                            | 14-08-1997             |
|   |                        | CZ 9703053 A                            | 17-06-1998             |
|   |                        | DE 69700198 D                           | 02-06-1999             |
|   |                        | DE 69700198 T                           | 23-09-1999             |
|   |                        | WO 9729057 A                            | 14-08-1997             |
|   |                        | EP 0819102 A                            | 21-01-1998             |
|   |                        | ES 2133011 T                            | 16-08-1999             |
|   |                        | HR 970068 A                             | 30-04-1998             |
|   |                        | HU 9901622 A                            | 28-09-1999             |
|   |                        | NO 974604 A                             | 06-10-1997             |
|   |                        | PL 322856 A                             | 02-03-1998             |
|   |                        | SI 819102 T                             | 31-08-1999             |
|   |                        | SK 134697 A                             | 06-05-1998             |
| DE 29709025 U                                   | 28-08-1997             | AU 1601997 A                            | 28-08-1997             |
|   |                        | DE 69700198 D                           | 02-06-1999             |
|   |                        | DE 69700198 T                           | 23-09-1999             |
|   |                        | EP 0819102 A                            | 21-01-1998             |
|   |                        | NO 974604 A                             | 06-10-1997             |
|   |                        | SI 819102 T                             | 31-08-1999             |
| WO 9823547 A                                    | 04-06-1998             | SK 134697 A                             | 06-05-1998             |
|   |                        | AU 5227298 A                            | 22-06-1998             |
| PL 160196 B                                     |                        | EP 0946441 A                            | 06-10-1999             |
|   |                        | AUCUN                                   |                        |